

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



10/019998-  
49917

REC'D 06 JUN 2000	
WIPO	PCT

## Bescheinigung

Die BASF AG in Ludwigshafen/Deutschland hat eine Patentanmeldung unter der Bezeichnung

"Verfahren zur Herstellung von Polyurethanen"

am 20. April beim Deutschen Patent- und Markenamt eingereicht.

Das angeheftete Stück ist eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlage dieser Patentanmeldung.

Die Anmeldung hat im Deutschen Patent- und Markenamt vorläufig die Symbole C 08 G 18-12, C 08 G 18-22 und C 08 L 75-04 der Internationalen Patentklassifikation erhalten.

München, den 02.02.2000

Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident

Im Auftrag

Zitzenzier

Aktenzeichen: 199 17 897.6

**PRIORITY DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung Polyurethanen durch Umsetzung mindestens eines Polyisocyanats mit mindestens einer Verbindung mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen, dadurch gekennzeichnet, daß als Verbindung mit mindestens zwei aktiven Wasserstoffatomen mindestens ein Polyetheralkohol eingesetzt wird, hergestellt durch Anlagerung von Alkylenoxiden an H-funktionelle Startsubstanzen mittels Multimetallcyanid-Katalyse, und die Umsetzung in Anwesenheit von mindestens einem Metallsalz durchgeführt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Metallsalz  $M^{(A+)}_a X^{(B-)}_b$  ausgewählt ist aus:
- M = Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, B, Al und  
X = anorganisches und organische Anionen, wobei
- A<sup>+</sup> die Wertigkeit des Kations,  
B<sup>-</sup> die Wertigkeit des Anions,  
a und b ganze Zahlen
- bedeuten mit der Maßgabe, daß die Elektroneutralität der Verbindung gewährleistet ist.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Metallsalz  $M^{(A+)}_a X^{(B-)}_b$  ausgewählt ist aus:
- M<sup>(A+)</sup> = Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup>, Be<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup> und  
X<sup>(B-)</sup> = F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, ClO<sup>-</sup>, ClO<sub>3</sub><sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, J<sup>-</sup>, JO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CN<sup>-</sup>,  
OCN<sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, S<sup>2-</sup>, SH<sup>-</sup>, HSO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>,  
SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, S<sub>2</sub>O<sub>2</sub><sup>2-</sup>, S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>, S<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>, S<sub>2</sub>O<sub>5</sub><sup>2-</sup>, S<sub>2</sub>O<sub>6</sub><sup>2-</sup>, S<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>, S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>,  
H<sub>2</sub>PO<sub>2</sub><sup>-</sup>, H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>, HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, P<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>4-</sup>, (OC<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>)<sup>-</sup>,  
(C<sub>n</sub>H<sub>2n-1</sub>O<sub>2</sub>)<sup>-</sup>, (C<sub>n+1</sub>H<sub>2n-2</sub>O<sub>4</sub>)<sup>2-</sup> mit n = 1-20
- und deren Mischsalze und Mischungen, wobei
- A<sup>+</sup> die Wertigkeit des Kations,  
B<sup>-</sup> die Wertigkeit des Anions,  
a und b ganze Zahlen
- bedeuten mit der Maßgabe, daß die Elektroneutralität der Verbindung gewährleistet ist.

## 2

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Metallsalz  $M^{(A+)}_a X^{(B-)}_b$  ausgewählt ist aus:

$M^{(A+)} = Li^+, Na^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}$ , und

- 5  $X^{(B-)} = F^-, Cl^-, Br^-, J^-, NO_3^-, HCO_3^-, CO_3^{2-}, HSO_4^-, SO_4^{2-}, H_2PO_4^-,$   
 $HPO_4^{2-}, PO_4^{3-}, (OC_nH_{2n+1})^-, (C_nH_{2n-1}O_2)^-, (C_{n+1}H_{2n-2}O_4)^{2-}$  mit  $n$   
= 1-20

und deren Mischsalze und Mischungen, wobei

10

$A^+$  die Wertigkeit des Kations,  
 $B^-$  die Wertigkeit des Anions,  
 $a$  und  $b$  ganze Zahlen

- 15 bedeuten mit der Maßgabe, daß die Elektroneutralität der Verbindung gewährleistet ist.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Metallsalz in der Verbindung mit mindestens  
20 zwei aktiven Wasserstoffatomen gelöst ist.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1-5 dadurch gekennzeichnet, daß das Metallsalz im Polyisocyanat gelöst ist.

- 25 7. Verfahren nach den Ansprüchen 1-6, dadurch gekennzeichnet, daß das Metallsalz in einer Menge von 0,1 bis 50 ppm, bezogen auf die Verbindung mit mindestens zwei aktiven Wasserstoffatomen, eingesetzt wird.

- 30 8. Polyurethan, herstellbar nach einem der Ansprüche 1 bis 7.

9. Polyurethan-Weichschaumstoff, herstellbar nach einem der Ansprüche 1 bis 8.

- 35 10. Polyetheralkohole, herstellbar durch Umsetzung von H-funktionellen Verbindungen mit Alkylenoxiden unter Verwendung von Multimetallcyaniden als Katalysatoren, dadurch gekennzeichnet, daß sie mindestens ein Metallsalz enthalten.

40

45

## Verfahren zur Herstellung von Polyurethanen

Polyurethane werden in großen Mengen hergestellt. Ein wesentliches Ausgangsprodukt zur ihrer Herstellung sind Polyetheralkohole. Deren Herstellung erfolgt zumeist durch katalytische Anlagerung von niederen Alkylenoxiden, insbesondere Ethylenoxid und Propylenoxid, an H-funktionelle Starter. Als Katalysatoren werden zumeist basische Metallhydroxide oder Salze verwendet, wobei das Kaliumhydroxid die größte praktische Bedeutung hat.

Bei der Synthese von Polyetherpolyolen mit langen Ketten und Hydroxylzahlen von ca. 26 bis ca. 60 mg KOH / g, wie sie besonders zur Herstellung von Polyurethan-Weichschäumen eingesetzt werden, kommt es bei fortschreitendem Kettenwachstum zu Nebenreaktionen, die zu Störungen im Kettenaufbau führen. Diese Nebenprodukte werden als ungesättigte Bestandteile bezeichnet und führen zu einer Beeinträchtigung der Eigenschaften der resultierenden Polyurethan-Materialien. Insbesondere haben diese ungesättigten Bestandteile, die die OH-Funktionalität 1 aufweisen, folgende Konsequenzen:

- Sie sind aufgrund ihres z.T. sehr niedrigen Molekulargewichtes flüchtig und erhöhen so den Gesamtgehalt an flüchtigen Bestandteilen im Polyetherpolyol und in den daraus hergestellten Polyurethanen, insbesondere Polyurethan-Weichschäumen.
- Sie wirken bei der Herstellung des Polyurethans als Kettenabbrecher, weil sie die Vernetzung des Polyurethans bzw. den Aufbau des Molekulargewichtes des Polyurethans verzögern bzw. verringern.

Es ist daher technisch sehr wünschenswert, die ungesättigten Bestandteile soweit als möglich zu vermeiden.

Ein Weg zur Herstellung von Polyetheralkoholen mit einem geringen Gehalt an ungesättigten Bestandteilen ist die Verwendung von Multimetallcyanidkatalysatoren, zumeist Zinkhexacyanometallaten, als Alkoxylierungskatalysatoren. Es gibt eine große Zahl von Dokumenten, in denen die Herstellung von Polyetheralkoholen mittels derartiger Katalysatoren beschrieben wird. So wird in DD-A-203 735 und DD-A-203 734 die Herstellung von Polyetherpolyolen unter Verwendung von Zinkhexacyanocobaltat beschrieben. Durch Verwendung von Multimetallcyanidkatalysatoren kann der Gehalt an ungesättigten Bestandteilen im Polyetherpolyol auf ca. 0,003 bis 0,009 meq / g abgesenkt werden - bei konventioneller Katalyse mit

Kaliumhydroxid findet man etwa 10-fache Mengen (ca. 0,03 bis 0,08 meq / g).

Auch die Herstellung der Zinkhexacyanometallate ist bekannt.

- 5 Üblicherweise erfolgt die Herstellung dieser Katalysatoren, indem Lösungen von Metallsalzen, wie Zinkchlorid, mit Lösungen von Alkali- oder Erdalkalimetallcyanometallaten, wie Kaliumhexacyanocobaltat, umgesetzt werden. Zur entstehenden Fällungssuspension wird in der Regel sofort nach dem Fällungsvorgang eine wasser-
- 10 mischbare, Heteroatome enthaltende Komponente zugegeben. Diese Komponente kann auch bereits in einer oder in beiden Eduktlösungen vorhanden sein. Diese wassermischbare, Heteroatome enthaltende Komponente kann beispielsweise ein Ether, Polyether, Alkohol, Keton oder eine Mischung davon sein. Derartige Verfahren
- 15 sind beispielsweise in US 3,278,457, US 3,278,458, US 3,278,459, US 3,427,256, US 3,427,334, US 3,404,109, US 3,829,505, US 3,941,849, EP 283,148, EP 385,619, EP 654,302, EP 659,798, EP 665,254, EP 743,093, EP 755,716, EP 862,947, EP 892,002, US 4,843,054, US 4,877,906, US 5,158,922, US 5,426,081, US
- 20 5,470,813, US 5,482,908, US 5,498,583, US 5,523,386, US 5,525,565, US 5,545,601, JP 7,308,583, JP 6,248,068, JP 4,351,632 und US-A-5,545,601 beschrieben.

- Ein Problem bei der Verwendung von Polyetheralkoholen, die
- 25 mittels Multimetallcyanidkatalysatoren hergestellt wurden, ist deren im Vergleich zu anderen, mittels Hydroxiden katalysierten Polyetheralkoholen geringere Reaktivität. Um diesen Mangel zu beheben, wird in WO 94/03519 vorgeschlagen, den mittels Multimetallcyanidkatalysatoren hergestellten Polyetheralkoholen nach der
- 30 Entfernung des Katalysators Alkalimetalloxide und -hydroxide und/oder Erdalkalimetalloxide und -hydroxide in einer Menge von 0,5 bis 10 ppm zuzusetzen.

- Es hat sich jedoch gezeigt, daß mittels Multimetallcyanidkatalysatoren hergestellte Polyetheralkohole, denen die in WO 94/03519
- 35 beschriebenen Verbindungen zugesetzt wurden, zur der Herstellung von Polyurethan-Weichschaumstoffen nicht einsetzbar sind. Die so hergestellten Schaumstoffe weisen starke, durch den ganzen Probenkörper gehende Rißbildungen auf. Darüber hinaus wird eine
- 40 starke Dunkelbraunverfärbung der Schaumstoffmuster beobachtet.

- Bei völligem Verzicht auf den Zusatz von Metallverbindungen zu Polyetheralkoholen, die mittels Multimetallcyanidkatalysatoren hergestellt wurden, ist, wie oben ausgeführt, deren Reaktivität
- 45 unzureichend. Es kommt in vielen Fällen zu Rißbildungen. Erhöht man die Menge an Katalysator, insbesondere die Menge an Zinnkatalysator, so kann die Rißbildung zwar verhindert werden, aber die

Schaumstoffe sind zumeist geschlossenzellig. Die Verschäumbarkeit der Polyetherole wird vom Schaumstoffhersteller um so besser beurteilt, wenn die Zugabemenge an Zinnkatalysatoren der A-Komponente, bestehend aus Polyolen, Katalysatoren, Treibmitteln und 5 Hilfsstoffen, eine möglichst große Variabilität aufweist, bei gleichzeitiger ausreichender Offenzelligkeit, ausreichender mechanischer Eigenschaften und homogener Struktur des Schaumstoffes.

10 Aufgabe der Erfindung war es, die Reaktivität von Polyetheralkoholen, die mittels Multimetallcyanidkatalysatoren hergestellt wurden, zu erhöhen, ohne daß es zu den aufgeführten Nachteilen bei der Herstellung von Polyurethan-Weichschaumstoffen kommt.

15 Die Erfindung konnte überraschenderweise gelöst werden, indem man zu Polyetheralkoholen, die mittels Multimetallcyanidkatalysatoren hergestellt wurden, Metallsalze zufügt.

Gegenstand der Erfindung sind demzufolge Polyetheralkohole, 20 herstellbar durch Anlagerung von Alkylenoxiden an H-funktionelle Startsubstanzen mittels Multimetallcyanidkatalysatoren, dadurch gekennzeichnet, daß man ihnen Metallsalze zufügt.

Gegenstand der Erfindung ist weiterhin ein Verfahren zur Herstellung von Polyurethanen, insbesondere Polyurethan-Weichschaumstoffen durch Umsetzung von Isocyanaten mit Verbindungen mit mindestens zwei aktiven Wasserstoffatomen, dadurch gekennzeichnet, daß als Verbindungen mit mindestens zwei aktiven Wasserstoffatomen Polyetherole, herstellbar durch Anlagerung von Alkylenoxiden an 30 H-funktionelle Startsubstanzen mittels Multimetallcyanidkatalysatoren, denen Metallsalze zugefügt wurden, eingesetzt werden.

Gegenstand der Erfindung sind weiterhin Polyurethane, insbesondere Polyurethan-Weichschaumstoffe, herstellbar durch Umsetzung von Isocyanaten mit Verbindungen mit mindestens zwei aktiven 35 Wasserstoffatomen, dadurch gekennzeichnet, daß als Verbindungen mit mindestens zwei aktiven Wasserstoffatomen Polyetherole, herstellbar durch Anlagerung von Alkylenoxiden an H-funktionelle Startsubstanzen mittels Multimetallcyanidkatalysatoren, eingesetzt werden und die Umsetzung in Gegenwart von Metallsalzen 40 durchgeführt wird.

Als Metallsalze werden vorzugsweise solche der allgemeinen Formel  $M^{(A+)}_a X^{(B-)}_b$  eingesetzt, wobei

## 4

M - ein Alkali- oder Erdalkalimetall, Bor, Aluminium oder Wasserstoff

X - ein organischen oder anorganisches Anion, wobei

5

A<sup>+</sup> die Wertigkeit des Kations,

B<sup>-</sup> die Wertigkeit des Anions,

a und b ganze Zahlen

10 bedeuten mit der Maßgabe, daß die Elektroneutralität der Verbindung gewährleistet ist.

Vorzugsweise werden Metallsalze der allgemeinen Formel  $M^{(A+)}_a X^{(B-)}_b$  eingesetzt, wobei

15

$M^{(A+)} =$  Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup>, Be<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup> und

$X^{(B-)} =$  F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, ClO<sup>-</sup>, ClO<sub>3</sub><sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, J<sup>-</sup>, JO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CN<sup>-</sup>,  
OCN<sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, S<sup>2-</sup>, SH<sup>-</sup>, HSO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>,  
SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, S<sub>2</sub>O<sub>2</sub><sup>2-</sup>, S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>, S<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>, S<sub>2</sub>O<sub>5</sub><sup>2-</sup>, S<sub>2</sub>O<sub>6</sub><sup>2-</sup>, S<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>, S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>,

20

H<sub>2</sub>PO<sub>2</sub><sup>-</sup>, H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>, HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, P<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>4-</sup>, (OC<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>)<sup>-</sup>,

(C<sub>n</sub>H<sub>2n-1</sub>O<sub>2</sub>)<sup>-</sup>, (C<sub>n+1</sub>H<sub>2n-2</sub>O<sub>4</sub>)<sup>2-</sup>

mit n = 1-20

und deren Mischsalze und Mischungen, wobei

25

A<sup>+</sup> die Wertigkeit des Kations,

B<sup>-</sup> die Wertigkeit des Anions,

a und b ganze Zahlen

30 bedeuten mit der Maßgabe, daß die Elektroneutralität der Verbindung gewährleistet ist.

Besonders bevorzugt werden Salze der allgemeinen Formel  $M^{(A+)}_a X^{(B-)}_b$  eingesetzt, bei denen

35

$M^{(A+)} =$  Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, und

$X^{(B-)} =$  F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, J<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>,  
HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, (OC<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>)<sup>-</sup>, (C<sub>n</sub>H<sub>2n-1</sub>O<sub>2</sub>)<sup>-</sup>, (C<sub>n+1</sub>H<sub>2n-2</sub>O<sub>4</sub>)<sup>2-</sup>

40

mit n = 1-20

und deren Mischsalze und Mischungen, wobei

A<sup>+</sup> die Wertigkeit des Kations,

45 B<sup>-</sup> die Wertigkeit des Anions,

a und b ganze Zahlen

bedeuten mit der Maßgabe, daß die Elektroneutralität der Verbindung gewährleistet ist.

Besonders bevorzugt sind Kaliumsalze, insbesondere Kaliumchlorid, 5 Kaliumphosphat und Kaliumacetat.

Die Salze werden vorzugsweise in einer Menge von 0,5 bis 50 ppm, bezogen auf die A-Komponente, eingesetzt. Der Zusatz der Salze erfolgt vorzugsweise zu den Polyetheralkoholen und kann vorzugs- 10 weise nach der Herstellung der Polyetheralkohole, vor oder insbesondere nach dem Reinigungsschritt der Polyetheralkohole erfolgen. Es ist jedoch auch möglich, die Salze bereits vor der Polyetheralkoholsynthese zuzusetzen, wobei dies vorzugsweise durch Zusatz zur Startsubstanz erfolgen kann. Die Salze verhalten sich 15 bei der Herstellung der Polyetheralkohole inert. Um eine optimale Mischung der Salze mit dem Polyetheralkohol zu bewirken, werden diese vorzugsweise als Lösung zugesetzt. Als Lösungsmittel kann Wasser verwendet werden, es ist jedoch auch möglich, die Salze zunächst mit einem Teil des Polyetheralkohols zu Mischen und 20 diese Mischung danach dem Polyetheralkohol zuzusetzen.

In einer besonderen Ausführungsform der Erfindung können die Salze einem Treibmittel, insbesondere Wasser zugesetzt werden. In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung können die Salze 25 auch einem Katalysator und oder einem Hilfsstoff zugesetzt werden. In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung können die Salze auch der Isocyanatkomponente zugesetzt werden.

Erfindungsgemäß können die Metallsalze auch in mehr als in einer 30 Komponente zugesetzt werden.

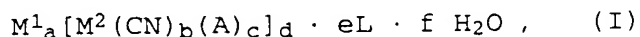
Die Herstellung der Polyetheralkohole erfolgt, wie ausgeführt, durch katalytische Anlagerung von Alkylenoxiden, insbesondere Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid, Vinyloxiran, Styroloxid 35 oder Mischungen aus mindestens zwei der genannten Alkylenoxide. Besonders vorteilhaft ist der Einsatz der erfindungsgemäßen Katalysatoren bei der Anlagerung von Propylenoxid, Ethylenoxid und deren Gemische.

40 Als Startsubstanzen kommen, wie ausgeführt, H-funktionelle Verbindungen zum Einsatz. Bevorzugt eingesetzt werden zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polyetheralkohole zwei- und/oder dreifunktionelle Alkohole, vorzugsweise Ethylenglykol, Diethylenglykol, Propylenglykol, Dipropylenglykol, Butandiol-1,4, Glyce- 45 rin, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Wasser sowie beliebige Mischungen aus mindestens zwei der genannten Verbindungen.



## 6

Die als Katalysatoren eingesetzten Multimetallcyanidverbindungen haben die allgemeine Formel



5

wobei

10  $M^1$  ein Metallion, ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend  $Zn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{3+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Sn^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Mo^{4+}$ ,  $Mo^{6+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $V^{4+}$ ,  $V^{5+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $W^{4+}$ ,  $W^{6+}$ ,  $Cr^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $Pd^{2+}$ ,  $Pt^{2+}$ ,  $V^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  und Mischungen daraus,

15  $M^2$  ein Metallion, ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Co^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Mn^{3+}$ ,  $V^{4+}$ ,  $V^{5+}$ ,  $Cr^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Rh^{3+}$ ,  $Ru^{2+}$ ,  $Ir^{3+}$  bedeuten und  $M^1$  und  $M^2$  gleich oder verschieden sind,

20  $A$  ein Anion, ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend Halogenid, Hydroxyd, Sulfat, Carbonat, Cyanid, Thiocyanat, Isocyanat, Cyanat, Carboxylat, Oxalat oder Nitrat,

$L$  ein mit Wasser mischbarer Ligand, ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend Alkohole Aldehyde, Ketone, Ether, Polyether Ester, Harnstoffe, Amide, Nitrile, und Sulfide

25  $b$ ,  $c$ , und  $d$  so ausgewählt sind, daß die Elektoneutralität der Verbindung gewährleistet ist, und

$e$  die Koordinationszahl des Liganden bedeuten,

30  $f$  die Koordinationszahl von Wasser bedeutet,

eingesetzt werden.

35 Die eingesetzten Katalysatoren können röntgenographisch amorph sein, wie in EP-A-654,302 oder EP-A-743,093 beschrieben. Ferner können die Katalysatoren röntgenographisch kristallin sein mit einem Röntgenbeugungsdiagramm, wie es in EP-A-755,716 beschrieben wird.

40 Die Katalysatoren können entweder ausgehend von den Alkali- oder Erdalkalicyanometallaten hergestellt werden, wie es in EP-A-555,053 beschrieben, oder aus den Cyanometallatsäuren, wie in EP-A-862,947, beschrieben.

45

Die Katalysatoren können als Pulver oder als Pasten eingesetzt werden. Die Verwendung von Pasten ist in WO 97/26,080 beschrieben.

- 5 Ferner können Katalysatoren eingesetzt werden, bei denen die Multimetallcyanidverbindungen auf inerte organische und/oder anorganische Träger aufgebracht, in diese eingebracht oder zu Katalysator-haltigen Formkörpern verformt werden.
- 10 Die Anlagerung der Alkylenoxide erfolgt bei den üblichen Bedingungen, bei Temperaturen im Bereich von 60 bis 180°C, bevorzugt zwischen 90 bis 140°C, insbesondere zwischen 100 bis 130°C und Drücken im Bereich von 0 bis 15 bar, bevorzugt im Bereich von 0 bis 10 bar und insbesondere im Bereich von 0 bis 5 bar. Die Starter/DMC-Mischung vor Beginn der Alkoxylierung kann gemäß der Lehre von WO 98/52,689 durch Strippen vorbehandelt werden.

- Nach Beendigung der Anlagerung der Alkylenoxide wird der Polyetheralkohol nach üblichen Verfahren aufgearbeitet, indem die
- 20 nicht umgesetzten Alkylenoxide sowie leicht flüchtige Bestandteile entfernt werden, üblicherweise durch Destillation, Wasserdampf- oder Gasstripfen und oder anderen Methoden der Desodorierung. Falls erforderlich, kann auch eine Filtration erfolgen.
- 25 Der Katalysator kann deaktiviert und/oder aus dem Polyol abgetrennt werden. Üblicherweise wird der Katalysator; gegebenenfalls unter Verwendung von Filtrierhilfsmitteln, abfiltriert und oder abzentrifugiert werden.
- 30 Wie ausgeführt, werden die erfindungsgemäßen Polyetheralkohole vorzugsweise mit Polyisocyanaten zu Polyurethanen, bevorzugt zu Polyurethan-Schaumstoffen und thermoplastischen Polyurethanen, insbesondere zu Polyurethan-Weichschaumstoffen, umgesetzt. Dabei
- 35 können die erfindungsgemäßen Polyetheralkohole einzeln oder im Gemisch mit anderen Verbindungen mit mindestens zwei aktiven Wasserstoffatomen eingesetzt.

- Als Polyisocyanate kommen hierbei alle Isocyanate mit zwei oder
- 40 mehreren Isocyanatgruppen im Molekül zum Einsatz. Dabei können sowohl aliphatische Isocyanate, wie Hexamethylendiisocyanat (HDI) oder Isophorondiisocyanat (IPDI), oder vorzugsweise aromatische Isocyanate, wie Toluylendiisocyanat (TDI), Diphenylmethandiisocyanat (MDI) oder Mischungen aus Diphenylmethandiisocyanat und
- 45 Polymethylenpolyphenylenpolyisocyanaten (Roh-MDI) verwendet werden. Es ist auch möglich, Isocyanate einzusetzen, die durch den Einbau von Urethan-, Uretidion-, Isocyanurat-, Allophanat-,

Uretonimin- und anderen Gruppen modifiziert wurden, sogenannte modifizierte Isocyanate.

Als Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Gruppen, die im Gemisch mit den erfindungsgemäßen Polyetheralkoholen eingesetzt werden, können Amine, Mercaptane, vorzugsweise jedoch Polyole verwendet werden. Unter den Polyolen haben die Polyetherpolyole und die Polyesterpolyole die größte technische Bedeutung. Die zur Herstellung von Polyurethanen eingesetzten Polyetherpolyole werden zumeist durch basisch katalysierte Anlagerung von Alkylenoxiden, insbesondere Ethylenoxid und/oder Propylenoxid, an H-funktionelle Startsubstanzen hergestellt. Polyesterpolyole werden zumeist durch Veresterung von mehrfunktionellen Carbonsäuren mit mehrfunktionellen Alkoholen hergestellt.

Zu den Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Gruppen gehören auch die Kettenverlängerer und/oder Vernetzer, die gegebenenfalls mit eingesetzt werden können. Dabei handelt es sich um mindestens zweifunktionelle Amine und/oder Alkohole mit Molekulargewichten im Bereich von 60 bis 400.

Als Treibmittel wird zumeist Wasser und bei der Reaktionstemperatur der Urethanreaktion gasförmige, gegenüber den Ausgangsstoffen der Polyurethane inerte Verbindungen, sogenannte physikalisch wirkende Treibmittel, sowie Gemische daraus eingesetzt. Als physikalisch wirkende Treibmittel werden Kohlenwasserstoffe mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, halogenierte Kohlenwasserstoffe mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, Ketone, Acetale, Ether, Inertgase wie Kohlendioxid oder Edelgase eingesetzt.

Als Katalysatoren werden insbesondere Aminverbindungen und/oder Metallverbindungen, insbesondere Schwermetallsalze und/oder metallorganische Verbindungen, eingesetzt. Insbesondere werden als Katalysatoren bekannte tertiäre Amine und/oder mit organische Metallverbindungen verwendet. Als organische Metallverbindungen kommen z.B. Zinnverbindungen in Frage, wie beispielsweise Zinn-(II)-salze von organischen Carbonsäuren, z.B. Zinn-(II)-acetat, Zinn-(II)-octoat, Zinn-(II)-ethylhexoat und Zinn-(II)-laurat und die Dialkylzinn-(IV)-salze von organischen Carbonsäuren, z.B. Dibutyl-zinndiacetat, Dibutylzinndilaurat, Dibutylzinn-maleat und Dioctylzinn-diacetat. Als für diesen Zweck übliche organische Amine seien beispielhaft genannt: Triethylamin, 1,4-Diazabicyclo-[2,2,2]-octan, Tributylamin, Dimethylbenzylamin, N,N,N',N'-Tetramethylethyldiamin, N,N,N',N'-Tetramethyl-butandiamin, N,N,N',N'-Tetramethyl-hexan-1,6-diamin, Dimethylcyclohexylamin, Pentamethyldipropylentriamin, Penta-

- methyldiethylentriamin, 3-Methyl-6-dimethylamino-3-azapentol, Dimethylaminopropylamin, 1,3-Bisdimethylaminobutan, Bis-(2-dimethylaminoethyl)-ether, N-Ethylmorpholin, N-Methylmorpholin, N-Cyclohexylmorpholin, 2-Dimethylamino-ethoxy-ethanol,
- 5 Dimethylethanolamin, Tetramethylhexamethylendiamin, Dimethylamino-N-methyl-ethanolamin, N-Methylimidazol, N-Formyl-N,N'-dimethylbutylendiamin, N-Dimethylaminoethylmorpholin, 3,3'-Bis-dimethylamino-di-n-propylamin und/oder 2,2'-Dipiparazin-diisopropylether, Diazabicyclo-(2,2,2)-octan Dimethylpiparazin, N,N'-
- 10 Bis-(3-aminopropyl)ethylendiamin und/oder Tris-(N,N-dimethylaminopropyl)-s-hexahydrotriazin, 4-Chlor-2,5-dimethyl-1-(N-methylaminoethyl)-imidazol, 2-Aminopropyl-4,5-dimethoxy-1-methylimidazol, 1-Aminopropyl-2,4,5-tributylimidazol, 1-Aminoethyl-4-hexylimidazol, 1-Aminobutyl-2,5-dimethylimidazol,
- 15 1-(3-Aminopropyl)-2-ethyl-4-methylimidazol, 1-(3-Aminopropyl)imidazol und/oder 1-(3-Aminopropyl)-2-methylimidazol, bevorzugt 1,4-Diazabicyclo-[2,2,2]-octan und/oder Imidazole, besonders bevorzugt 1-(3-Aminopropyl)imidazol, 1-(3-Aminopropyl)-2-methylimidazol und/oder 1,4-Diazabicyclo-[2,2,2]-octan.
- 20 Die beschriebenen Katalysatoren können einzeln oder in Form von Mischungen eingesetzt werden.

- Als Hilfsmittel und/oder Zusatzstoffe werden beispielsweise Trennmittel, Flammenschutzmittel, Farbstoffe, Füllstoffe und/oder
- 25 Verstärkungsmittel verwendet.

- In der Technik ist es üblich, alle Einsatzstoffe mit Ausnahme der Polyisocyanate zu einer sogenannten Polyolkomponente zu vermischen und diese mit den Polyisocyanaten zum Polyurethan umzusetzen.
- 30 zen.

- Die Herstellung der Polyurethane kann nach dem sogenannten one-shot-Verfahren oder nach dem Prepolymerverfahren erfolgen. Die Polyurethan-Weichschäume können sowohl Blockschäume als auch
- 35 Formschäume sein.

- Eine Übersicht über die Einsatzstoffe für die Herstellung von Polyurethanen sowie die dazu angewendeten Verfahren findet sich beispielsweise im Kunststoffhandbuch, Band 7 "Polyurethane",
- 40 Carl-Hanser-Verlag München Wien, 1. Auflage 1966, 2. Auflage 1983 und 3. Auflage 1993.

- Überraschenderweise zeigen die in Anwesenheit von Salzen aus den DMC-katalysierten Polyetheralkoholen hergestellten Weichschäume
- 45 gegenüber solchen, denen keine Zusätze beigelegt wurden, ein deutlich verbessertes Aushärteverhalten ohne Rißbildung.

## 10

Polyetheralkohole, denen nach dem in WO 94/03519 beschriebenen Verfahren Hydroxide zugesetzt wurden, weisen können nicht zu Polyurethan-Weichschaumstoffen verarbeitet werden. Der so hergestellte Schaumstoff weist starke, durch den ganzen Probenkörper gehende Rißbildungen auf. Darüber hinaus tritt eine starke Dunkelbraunverfärbung auf.

Demgegenüber können die erfindungsgemäßen Polyetheralkohole zu Polyurethan-Weichschaumstoffen mit einer hohen Offenporigkeit bzw. hohen Luftdurchlässigkeit und einer störungsfreien Schaumstruktur ohne Rißbildung verarbeitet werden.

Die Erfindung soll an den nachstehenden Beispielen näher erläutert werden.

15

## Beispiel 1

## Herstellung des Katalysators

20 7l stark saurer Ionenaustauscher, der sich in der Natriumform befindet, (Amberlite 252 Na, Fa. Rohm&Haas) werden in eine Austauschersäule (Länge 1m, Volumen 7,7l) gefüllt. Der Ionenaustauscher wird anschließend in die H-Form überführt, indem 10 %ige Salzsäure mit einer Geschwindigkeit von 2 Bettvolumen pro Stunde 9 h lang über die Austauschersäule gefahren wird, bis der Na-Gehalt im Austrag kleiner 1 ppm beträgt. Anschließend wird der Ionenaustauscher mit Wasser neutral gewaschen.

Der regenerierte Ionenaustauscher wird nun benutzt, um eine im wesentlichen alkalifreie Hexacyanocobaltsäure ( $H_3[Co(CN)_6]$ ) herzustellen. Dazu wird eine 0,24 molare Lösung von Kaliumhexacyanocobaltat ( $K_3[Co(CN)_6]$ ) in Wasser mit einer Geschwindigkeit von einem Bettvolumen pro Stunde über den Austauscher gefahren. Nach 2,5 Bettvolumen wird von der Kaliumhexacyanocobaltat-Lösung auf Wasser gewechselt. Die erhaltenen 2,5 Bettvolumen haben im Mittel einen Gehalt von Hexacyanocobaltsäure von 4,5 Gew.-% und Alkaligehalte kleiner 1 ppm.

2000 ml einer wässrigen Hexacyanocobaltsäure-Lösung (4,4 Gew.-%  $H_3[Co(CN)_6]$ , K-Gehalt < 1ppm) werden auf 40°C temperiert und anschließend unter Rühren (Blattrührer,  $U=500 \text{ min}^{-1}$ ) mit einer Lösung von 178,8 g Zn(II)-Acetat-Dihydrat in 600 g Wasser versetzt. Anschließend werden zur Suspension 350 g tert.-Butanol gegeben. Die Suspension wird bei 40°C weitere 30 min gerührt.

45 Danach wird der Feststoff abgesaugt und auf dem Filter mit 2000ml

## 11

tert.-Butanol gewaschen. Der so behandelte Festkörper wurde bei 50°C 16h im Vakuum getrocknet.

Das Röntgendiffraktogramm des so erhaltenen Doppelmetallcyanids  
5 läßt sich monoklin indizieren.

## Beispiel 2

## Herstellung des Polyetheralkohols

10

In den folgenden Beispiel wurde als Starter ein Oligopropylenglycerin mit einer Hydroxylzahl von 370 mg KOH/g benutzt, das durch eine alkalisch katalysierte Umsetzung von Glycerin mit Propylenoxid bei 105°C erhalten wurde. Die Bestimmung der Hydroxylzahl

15 erfolgte nach ASTM D 2849.

605 g des Oligopropylenglycerin wurden mit 2,14 g des Katalysators aus Beispiel 1 in einem Rührautoklaven unter Stickstoffatmosphäre vermischt. Nach dem Evakuieren des Kessels wurde bei

20 125°C ein Gemisch aus 20 g Ethylenoxid und 130 g Propylenoxid zudosiert. Das fast sofortige Anspringen der Reaktion wurde erkannt an einem nur kurzzeitigen Druckanstieg auf 2,5 bar, der von einem sofortigen Druckabfall gefolgt war. Nach 10 min lag kein freies Propylenoxid bzw. Ethylenoxid im Reaktor vor. Sodann  
25 wurde bei derselben Temperatur ein Gemisch aus 565,5 g Ethylenoxid und 3690 g Propylenoxid so zugefahren, daß ein Druck von 2,6 bar abs. nicht überschritten wurde. Bereits nach 100 min war die Dosierphase beendet, nach weiteren 20 min war, wie an dem Drucksignal erkannt werden konnte, die Abreaktionsphase beendet.

30

Das so erhaltene Polyetherol wurde einmal filtriert, wobei ein Tiefenfilter verwendet wurde. Das Polyol hatte eine Hydroxylzahl von 48 mg KOH/g, eine Viskosität bei 25°C von 632 mPa.s, einen Gehalt an ungesättigten Bestandteilen von 0,0044 meq/g, einen

35 Zinkgehalt von 23 ppm und einen Cobaltgehalt von 11 ppm.

## Beispiele 3-7

## Herstellung der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte

40

Polyol A: Polyetheralkohol nach Beispiel 2

Polyol B: 1 g einer 33%igen wäßrigen Kaliumhydroxid-Lösung wurden mit 100 g Polyol A gemischt.

45

## 12

Polyol C: 1 g einer 33%igen wäßrigen Kaliumphosphat-Lösung wurden mit 100 g Polyol A gemischt.

5 Lupragen<sup>®</sup> N201: 1,4-Diazabicyclo-[2,2,2]-octan (33%) in  
Dipropylenglykol (67 %), (BASF  
Aktiengesellschaft)

Lupragen<sup>®</sup> N206: Bis-(2-Dimethylaminoethyl)ether (70%) in  
Dipropylenglykol (30%), (BASF Aktiengesellschaft)

10

Kosmus<sup>®</sup> 29: Zinn-II-Salz der Ethylhexansäure, (Goldschmidt  
AG)

Tegostab<sup>®</sup> BF 2370: Silikonstabilisator (Goldschmidt AG)

15

Lupranat<sup>®</sup> T80: 2,4-/2,6-Toluylendiisocyanatgemisch  
(BASF Aktiengesellschaft)

Die genannten Ausgangsprodukte wurden in den in Tabelle 1 aufgeführten Mengenverhältnissen zur Umsetzung gebracht.

20

Alle Komponenten außer dem Isocaynat Lupranat<sup>®</sup> T80 A wurden zunächst durch intensives Mischen zu einer Polyolkomponente vereinigt. Danach wurde das Lupranat<sup>®</sup> T80 A unter Rühren hinzugegeben und die Reaktionsmischung in eine offene Form vergossen, worin  
25 sie zum Polyurethan-Schaumstoff ausschäumte. Die Kennwerte der erhaltenen Schäume sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Tabelle 1

	3	4	5	6
30 Beispiel				
Polyol A [g]	1000	999	999	999
Polyol B [g]	-	1	-	-
Polyol C [g]	-	-	1	
BF 2370 [g]	10	10	10	10
N201/206 3:1 [g]	2	2	2	2
K 29 [g]	3,4	3,4	3,4	3,4
35 Wasser [g]	45	45	45	45
T 80 [g]	487,46	487,46	487,46	487,46
Index	110			

Tabelle 2

	3	4	5	6
40 Beispiel				
Startzeit [s]	11	-	10	12
Abbindezeit [s]	75	-	80	90
Steigzeit [s]	80	-	85	95
Steighöhe [mm]	285	-	285	270
45 Steighöhe nach 5 min [mm]	270	-	280	265

13

Luftdurchlässigkeit [mmWS]	400	-	350	25
Aussehen des Schaums	Riß- bildung	Unbrauch- barer Schaum	Homogen, feinzellig	Homogen, feinzellig

5

10

15

20

25

30

35

40

45



## Verfahren zur Herstellung von Polyurethanen

## Zusammenfassung

5

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung Polyurethanen durch Umsetzung mindestens eines Polyisocyanats mit mindestens einer Verbindung mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen, dadurch gekennzeichnet, daß

10 als Verbindung mit mindestens zwei aktiven Wasserstoffatomen mindestens ein Polyetheralkohol eingesetzt wird, hergestellt durch Anlagerung von Alkylenoxiden an H-funktionelle Startsubstanzen mittels Multimetallcyanid-Katalyse, und die Umsetzung in Anwesenheit von mindestens einem Metallsalz durchgeführt wird.

15

20

25

30

35

40

45



.....